

Verfahren zur strukturierten Metallisierung von polymeren und keramischen Trägermaterialien und aktivierbare Verbindung zur Verwendung in diesem Verfahren

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur strukturierten Metallisierung eines Trägers aus einem polymeren oder keramischen Material zur Herstellung von leitfähigen Strukturen für mikroelektronische Anwendungen. Es umfasst 10 das Aufbringen einer Schicht, aus einer optisch aktivierbaren Verbindung, auf das Trägermaterial, welches durch eine Schleuderbeschichtung (Spin-coating), einen Rakelprozess, ein Besprühen, eine Drucktechnik, Tauchen oder ein anderes geeignetes Verfahren erfolgen kann, die 15 selektive Bestrahlung mit Laser oder einer anderen geeigneten Lichtquelle und die anschließende haftfeste Metallisierung im Bereich der herzustellenden leitfähigen Strukturen. In Abhängigkeit des verwendeten Trägermaterials kann eine Vorbehandlung zur Verbesserung der Haftfestigkeit 20 vorteilhaft sein.

Die Erfindung betrifft auch die Zusammensetzung einer optisch aktivierbaren Verbindung.

Es ist bekannt, dass dünne Palladium-Acetat-Filme durch 25 Lasereinwirkung zur Ablagerung von Palladium und damit als Katalysatoren für nachfolgende stromlose Beschichtung mit anderen Metallen, vor allem Kupfer, verwendet werden können. Gemäß Artikel „VUV synchrotron radiation processing of thin palladium acetate spin-on films for metallic 30 surface patterning“ aus V.46 (1990), S. 153-157 Applied Surface Science, kann dieser sogenannte Palladiumablagerungsprozess unter Nutzung verschiedener Lichtquellen durchgeführt werden.

Im Artikel „LAD - ein neuartiges lasergestütztes Beschichtungsverfahren für Feinstleitermetallisierungen“ Nr. 10, V81 (1990), S.3661 „Galvanotechnik“ wurde gefunden, dass bei der oben beschriebenen Methode (Nutzung eines 5 dünnen Filmes aus Palladiumacetatlösung und nachfolgende Belichtung mit Excimerlaser bei  $\lambda = 248$  nm und nachfolgende selektive stromlose Metallisierung) sehr feine Leiterstrukturen erzeugt werden können. Jedoch können keine ausreichenden Haftfestigkeiten erzielt werden (siehe hierzu 10 auch

WO 99/05895), bzw. nur mit sehr hohen Keimdichten, die wiederum Wildwuchs in den unbelichteten Bereichen fördern. Letzterem muss mit aufwendigen Spülprozessen, bei denen die unbelichteten Schichten entfernt werden, entgegen gewirkt 15 werden.

In der EP 0965656 A1 ist eine Methode zur Herstellung einer Oberflächenaktivierung mit einer Palladiumverbindung, welche eine photolabile Gruppe als Liganden enthält, auf 20 einem Substrat beschrieben, welches aus einem Aluminiumoxid-Keramik-Wafer mit einer Oberflächenrauigkeit von 0,8  $\mu\text{m}$  besteht. Diese Verbindung ist photochemisch aktiv, so dass sie sich zum Metall zersetzt, wenn sie UV-Strahlung geeigneter Wellenlänge ausgesetzt wird.

25 - Als UV-Quelle wird eine Excimerlampe angegeben; Verbindung absorbiert im Bereich 210-260 nm und 290-330 nm

- Nachteil: lange Bestrahlungszeiten (5 bis 20 min) und Erwärmung des Substrates (bis 80°C nach 10 min)

30

Die DE 4124686 A1 offenbart einen Prozess auf einem Trägermaterial unter Nutzung von Laserstrahlungsenergie, in welchem Kupfer aus der Gasphase, welche einen organischen Cu-Metallkomplex enthält, abgeschieden wird. Nachteil

dieser Methode ist, dass die strukturierte Abscheidung von Kupfer in einer Vakuumkammer unter Inertgas - Atmosphäre durchgeführt werden muss. Die hohen Kosten für Apparate und technischen Arbeitsaufwand sind ein Hindernis für eine 5 ausgedehnte Nutzung dieser Methode innerhalb üblicher Produktionsabläufe.

In der US 6,319,564 B1 ist eine Methode zur Herstellung leitfähiger Strukturen auf einem nichtleitfähigen 10 Trägermaterial beschrieben. Der Schwermetallkomplex wird auf die gesamte mikroporöse Oberfläche des Trägermaterials aufgebracht und bedeckt die Oberfläche des Trägermaterials im Bereich der leitfähigen Strukturen. Die leitfähigen Strukturen sind gemäß dieser Erfindung leichter 15 herzustellen als herkömmliche leitfähige Strukturen. Aber die Anwendung dieser Methode ist auf mikroporöse Oberflächen sowie auf die Verwendung eines KrF-Excimerlaser (248 nm) begrenzt.

20 Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur selektiven Metallisierung von polymeren und keramischen Trägermaterialien zu entwickeln, welches eine verbesserte Haftung der abgelagerten metallischen Strukturen gewährleistet und das zugleich kostengünstig ist und damit 25 ausgedehnt genutzt werden kann.

Es ist auch Aufgabe der Erfindung eine verbesserte Verbindung zur Anwendung in einem erfindungsgemäßen Verfahren zu finden.

30 Diese Aufgabe wird für ein Verfahren zur strukturierten Metallisierung von polymeren und keramischen Trägermaterialien gemäß dem Hauptanspruch 1 und für eine Verbindung zur Verwendung in diesem Verfahren gemäß Hauptanspruch 13 gelöst.

Vorteilhafte Ausführungen sind in den Unteransprüchen beschrieben.

5 Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur selektiven Metallisierung von nichtleitenden polymeren oder keramischen Trägermaterialien umfasst die Verfahrensschritte, Beschichtung mit einer optisch aktivierbaren Übergangsmetallkomplexverbindung, Anregung 10 dieser Verbindung mit Licht (z.B. Laser), um die Aktivierung auf den zu metallisierenden Flächen zu erreichen, und nachfolgende stromlose Metallisierung. Die Beschichtung kann eine Schleuderbeschichtung (Spin-coating), ein Rakelprozeß, ein Besprühen, eine 15 Drucktechnik, Tauchen oder ein anderes geeignetes Verfahren sein.

Die oberflächenaktivierende Verbindung hat die Aufgabe, eine Oberfläche für die Aktivierung durch Strahlung und die 20 anschließende stromlose Metallisierung mit einem gewünschten leitfähigen Material aufzubereiten. Die aktivierten Bereiche werden durch den stromlosen Metallisierungsprozess mit einer haftfesten Metallisierung versehen.

25 Als nichtleitende Trägermaterialien kommen keramische Materialien wie Aluminiumoxidkeramik, Siliziumnitridkeramik, Aluminiumnitridkeramik, Bariumtitanatkeramik und Blei-Zirkonat-Titanat-Keramik sowie Kunststoffe wie Polyester (PET, PBT), Polyimid, 30 Polyamid, PMMA, ABS, Polycarbonat, flüssigkristalline Polyester (LCP), Polyphenylensulfid sowie Mischungen dieser Kunststoffe mit anderen Kunststoffen in Frage.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung festhaftender feiner leitfähiger Strukturen gleichmäßiger Schichtdicke mit einer minimalen Breite bis zu 20 µm und guter Leitfähigkeit bei geringen Belichtungszeiten und ist 5 einfach und bequem in der Anwendung.

Die oberflächenaktivierende Verbindung besteht aus einem nichtleitenden Übergangsmetallkomplex auf der Basis von Palladium, Platin, Gold, Kupfer oder Silber als 10 Aktivierungsverbindung (eigentlich wirksame Substanz an der die chemische Metallisierung stattfindet) und einem Dicarbonsäureabkömmling (**d.h. eine Verbindung aus der Gruppe der ungesättigten Karbonsäurederivate**), z.B. Methacrylsäureanhydrid, bevorzugt Maleinsäureanhydrid, als 15 Vernetzer sowie Melaminharzen als Komplexbildner.

Palladiumdiacetat in Lösung bildet mit einem organischen Komplexbildner einen Palladiumkomplex. Darauf weist eine Verschiebung der Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum hin, 20 als Resultat eines Ladungstransfers vom Liganden zum Metall. Es ist bekannt, dass stabile polyfunktionelle Chelatbildner mit mehreren Ligantoratomen wie N, O, S, P als organische Komplexbildner verwendet werden. In der vorliegenden Erfindung ist ein Melaminharz aus veräthertem 25 Melamin/Formaldehydharz der organische Komplexbildner. Der Vernetzer hat die Aufgabe im Prozess der Strukturierung unter Einfluss von Licht (Laser) die Reaktivkomponenten untereinander und/oder mit dem Substratmaterial zu vernetzen, um die Haftung auf dem Träger sicherzustellen.

30

Die oberflächenaktivierende Verbindung ist photochemisch aktiv derart, dass sie sich in Gegenwart von Licht geeigneter Wellenlänge und Intensität bei Raumtemperatur zum Metall zersetzt, welches die stromlose Metallisierung

initiiert. Sie zersetzt sich aber nicht bei normalem Umgebungslicht.

Durch die Laserbestrahlung werden die Metall-Ligand-  
5 Bindungen geschwächt, was die nachfolgende Spaltung oder Zersetzung der Verbindung zum Metall im Bereich der zu erzeugenden leitfähigen Strukturen ermöglicht. Es wird weiterhin angenommen, dass die bestrahlten Flächen der oberflächenaktivierenden Schicht durch die Zugabe von  
10 Maleinsäureanhydrid ein Netzwerk bilden in Form einer Polymerbeschichtung, in die Palladiumkerne eingebaut sind. Es ist möglich, die Spaltung ohne Erwärmung des Komplexes durchzuführen. So wird das Aufschmelzen des Trägermaterials im Arbeitsbereich vermieden

15

Bei einer besonders bevorzugten Methode weißt die oberflächenaktivierende Verbindung eine Komplexverbindung mit Palladium als Metall auf. Die Bestrahlung erfolgt mit einem Nd:YAG-Laser bei einer Wellenlänge von 355 nm und das  
20 nachfolgend stromlos abgeschiedene Metall ist Kupfer. Die Oberflächenaktivierung kann bei atmosphärischem Luftdruck durchgeführt werden.

In einer anderen Ausgestaltungsvariante kann die  
25 Aktivierung mit Excimerlaser bei einer Wellenlänge von 248 nm erfolgen.

Vergleichbare Ergebnisse werden auch mit einem Argonionenlaser bei einer Wellenlänge von 488 nm erzielt.

30

Die selektive Bestrahlung zur Abspaltung des Übergangsmetallkerns vom Metallkomplex nur in den zu metallisierenden Bereichen kann sowohl mittels flächig

aufgebrachter Laserstrahlung und Maskentechnik als auch mittels fokussiertem Laserstrahl erfolgen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können auf 5 gebräuchlichen Kunststoffoberflächen, wie Spritzgussartikeln oder Folien, haftfeste Metallisierungen erzeugt werden.

Bei Verwendung von Trägermaterialien mit nicht 10 ausreichender Haftung kann eine Vorbehandlung in bekannter Weise, z.B. Ätzen mit Chromschwefelsäure etc., für das Erreichen der gewünschten Haftfestigkeit von Vorteil sein.

Die Laserbestrahlung mit kurzen Wellenlängen, z.B. mit 15 Excimerlaser, ermöglicht sehr feine, scharfe Strukturen. In diesem Fall findet die Metallisierung ohne wildes Wachstum unter Ausbildung sehr scharfer Konturen der Leiterbahnen statt. Es ist besonders geeignet zur Herstellung von zwei- oder dreidimensionalen Leiterplattenstrukturen.

20

Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

In einem ersten Ausführungsbeispiel soll eine Polyimidfolie 25 Kapton® 500H als Trägermaterial verwendet werden. Zur Vorbehandlung wird eine geeignete Menge der Polyimidfolie Kapton® 500H, in 10%-ige Salzsäure gegeben und 10-15 min bei höheren Temperaturen gehalten (ggf. gekocht). Nach dem Waschen mit destilliertem Wasser und Trocknen an Luft sind 30 die Träger für den nächsten Schritt vorbereitet. Die Zwischenlagerung der Träger bis zum nächsten Arbeitsgang ist bis zu 1 Monat möglich.

Eine Polyesterfolie mit rauer Oberfläche (mittlere Rauhigkeit 0,7 µm) oder andere Trägermaterialien mit poröser Oberfläche benötigen diese Vorbehandlung nicht.

5 Zur Herstellung der oberflächenaktivierenden Verbindung werden 0,8 - 2,0 Gewichtsanteile vorzugsweise 1,0 - 1,3 Gewichtsanteile Palladiumdiacetat in 80 Gewichtsanteilen Tetrahydrofuran gelöst und 0,5 - 1,5 Gewichtsanteile vorzugsweise 1,0 - 1,2 Gewichtsanteile des organischen  
10 Komplexbildners Melaminharz aus verätherten Melamin/Formaldehydharzen werden einfach in 20 Gewichtsanteile Tetrahydrofuran gelöst. Beide Lösungen werden dann gemischt und 0,2 - 0,5 Gewichtsanteile Maleinsäureanhydrid werden zugeben. Die Mischung ist zur  
15 Weiterverarbeitung bereit.

Die entstandene oberflächenaktivierende Verbindung wird auf einen Träger mit einer Drehzahl von  $1500\text{ min}^{-1}$  aufgeschleudert, um eine Schicht von 80 - 100 nm Dicke  
20 herzustellen.

Die beschichteten Träger werden durch eine Maske mit einem KrF-Excimerlaser bei einer Wellenlänge von 248 nm bestrahlt. Die in dieser Weise aktivierte Oberfläche kann  
25 direkt zur stromlosen Kupfermetallisierung verwendet werden. Es kann jedoch von Vorteil sein, die Oberfläche durch Waschen von Rückständen nicht bestrahlter Folie mittels Lösungsmittel z.B. Tetrahydrofuran, zu reinigen.

30 Als nächstes werden die beschichteten und selektiv bestrahlten Träger für 2 - 10 min in eine MACDermid XD-6157-T Kupferlösung gegeben. Danach werden die Träger unter fließendem deionisiertem Wasser gespült, um die

verbleibenden Kupferbadreste zu entfernen und anschließend bei 80°C in inerter Atmosphäre ca. eine Stunde getrocknet.

Mit dem konkret beschriebenen Verfahrensablauf wurde eine 5 600 nm dicke Kupferschicht in den selektiv bestrahlten Bereichen ausgebildet.

Der Tape-Test (entsprechend US-Norm: **ASTM B 905**, Ausgabe:2000 Standard Test Methods for Assessing the Adhesion of Metallic and Inorganic Coatings by the Mechanized Tape Test) verlief für die aufgebrachte Kupferstruktur 10 erfolgreich, d.h. es wurde eine gute Haftung der Metallstruktur auf dem Substrat nachgewiesen.

In einem zweiten Ausführungsbeispiel werden zur Herstellung der oberflächenaktivierenden Verbindung 0,8 - 2,0 15 Gewichtsanteile vorzugsweise 0,8 - 1,0 Gewichtsanteile Palladiumdiacetat in 50 Gewichtsanteilen Tetrahydrofuran gelöst. Des weiteren werden 0,5 - 15 Gewichtsanteile vorzugsweise 8 - 10 Gewichtsanteile des organischen Komplexbildners Melaminharz aus veräthertem 20 Melamin/Formaldehydharzen in 50 Gewichtsanteilen Tetrahydrofuran gelöst. Beide Lösungen werden dann gemischt und es werden 0,2 - 0,5 Gewichtsanteile Maleinsäureanhydrid zugeben. Die Mischung ist zur Weiterverarbeitung bereit.

25 Die entstandene oberflächenaktivierende Verbindung wird auf den Träger, hier aus Aluminiumoxid, mit einer Drehzahl von 350 min<sup>-1</sup> aufgeschleudert und anschließend 15 min bei 60°C getrocknet.

30 Die beschichteten Träger werden mittels frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser bei einer Wellenlänge von 532 nm fokussiert bestrahlt und dabei direkt strukturiert. Die Laserleistung beträgt hierbei 5 W und es wird mit einer Schreibgeschwindigkeit von 20 - 50 mm/s gearbeitet.

Die in dieser Weise aktivierte Oberfläche kann direkt zur stromlosen Kupfermetallisierung verwendet werden. Es kann jedoch auch nötig sein, die Oberfläche durch Entfernen von 5 Rückständen von nicht bestrahlten Bereichen in einem Lösungsmittel (*Tetrahydrofuran*) für 1 min zur Reinigung geschwenkt.

Als nächstes werden die beschichteten und selektiv 10 bestrahlten Träger für 10 - 20 min in eine MACDermid XD-6157-T Kupferlösung gegeben und bei 70°C stromlos metallisiert. Danach werden die Träger unter fließendem deionisiertem Wasser gespült, um die verbleibenden 15 Kupferbadreste zu entfernen und anschließend bei 80°C in inerter Atmosphäre 45 min getrocknet.

Bei der Durchführung des Verfahrens gemäß dem zweiten Ausführungsbeispiel wurde eine 400 nm dicke Kupferschicht in den selektiv bestrahlten Bereichen ausgebildet.

20 In einem dritten Ausführungsbeispiel werden zur Herstellung der oberflächenaktivierenden Verbindung 0,8 - 2,0 Gewichtsanteile Palladiumdiacetat, vorzugsweise 1,0 - 1,3 Gewichtsanteile, in 50 Gewichtsanteilen eines 25 Lösungsmittelgemisches aus PGMEA (*Propylenglycolmonomethyletheracetat*) und NMP (*N-Methyl-2-pyrrolidon*), im Verhältnis 3:1 gelöst. Des weiteren werden 5 - 15 Gewichtsanteile des organischen Komplexbildners Melaminharz aus verätherten Melamin/Formaldehydharzen, 30 vorzugsweise 8 - 10 Gewichtsanteile, in 50 Gewichtsteilen des Lösungsmittelgemisches gelöst. Beide Lösungen werden dann gemischt und es werden 0,2 - 0,5 Gewichtsanteile Methacrylsäureanhydrid zugeben. Die Mischung ist zur Weiterverarbeitung bereit.

Die entstandene oberflächenaktivierende Verbindung wird auf den Träger, hier aus Polybutylentherephthalat, mit einer Drehzahl von  $350\text{ min}^{-1}$  aufgeschleudert und anschließend 15 5 min bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet.

Die beschichteten Träger werden mittels eines Argonionenlasers bei einer Wellenlänge von 488 nm bestrahlt. Die in dieser Weise aktivierte Oberfläche kann direkt zur stromlosen Kupfermetallisierung verwendet 10 werden. Es kann jedoch auch nötig sein, die Oberfläche durch Entfernen von Rückständen nicht bestrahlter Bereiche mittels Lösungsmittel (Tetrahydrofuran) für 1 min zu reinigen.

15 Als nächstes werden die beschichteten und selektiv bestrahlten Träger für 10 - 20 min in eine MACDermid XD-6157-T Kupferlösung gegeben und bei  $70^\circ\text{C}$  stromlos metallisiert. Danach werden die Träger unter fließendem deionisiertem Wasser gespült, um die verbleibenden 20 Kupferbadreste zu entfernen und anschließend bei  $80^\circ\text{C}$  in inerter Atmosphäre 45 min getrocknet.

Der Tape-Test verlief für die aufgebrachte Kupferstruktur erfolgreich, d.h. es wurde eine gute Haftung der Metallstruktur auf dem Substrat nachgewiesen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur strukturierten Metallisierung von polymeren und keramischen Trägermaterialien bei dem
  - 5 - eine oberflächenaktivierbare Verbindung, welche einen nichtleitenden organischen Übergangsmetallkomplex als oberflächenaktivierende Verbindung, eine Dicarbonsäure als Vernetzer und Melaminharz als Komplexbildner enthält, auf das Trägermaterial
  - 10 mittels geeigneter Beschichtung aufgebracht wird,
  - die oberflächenaktivierbare Verbindung selektiv mit Licht bestrahlt wird, und anschließend eine stromlose Metallisierung der bestrahlten Bereiche zur Ausbildung metallischer
  - 15 Strukturen in einem chemisch-reduktiven Bad durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Aufrauung der Oberfläche des Trägers aus einem polymeren Material diese chemisch, physikalisch oder thermisch vorbehandelt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorbehandlung des Trägers durch Ätzen der
- 25 Trägeroberfläche erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Ätzlösung in Wasser verdünnte Salzsäurelösung ist.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Ätzprozess durch Erhitzen der Ätzlösung stattfindet.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
5 dass der Übergangsmetallkomplex Palladium enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
dass die nichtleitende oberflächenaktivierbare  
Verbindung in einem Lösungsmittel gelöst ist und auf  
10 dem Träger in Form einer Flüssigkeit appliziert wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,  
dass das Lösungsmittel Tetrahydrofuran ist.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
dass das Licht eine Laserbestrahlung mit einer  
Wellenlänge kleiner 600 nm ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,  
20 dass die Laserstrahlung mit einem frequenzverdoppelnden  
oder verdreifachenden Nd:YAG-Laser ( $\lambda = 532$  nm bzw.  
355 nm) erzeugt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,  
25 dass die Laserstrahlung mit einem Argonionenlaser  
( $\lambda = 488$  nm) erzeugt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
dass die Entfernung der nichtbestrahlten  
30 oberflächenaktivierenden Verbindung nach der  
Bestrahlung in Tetrahydrofuran vorgenommen wird.
13. Oberflächenaktivierende Verbindung zur Aktivierung der  
Oberfläche eines polymeren oder keramischen

Trägeres zur stromlosen Metallisierung mit einem nichtleitenden organischen Übergangsmetallkomplex als Aktivierungsverbindung, eine Dicarbonsäure als Vernetzer und Melaminharz als Komplexbildner.

5

14. Oberflächenaktivierende Verbindung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet,  
dass die Aktivierungsverbindung ein Übergangsmetallkomplex auf der Basis von Palladium ist und die Dicarbonsäure als  
10 Vernetzer Maleinsäureanhydrid ist.

15. Oberflächenaktivierende Verbindung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet,  
dass die Verbindung bezogen auf eine Losungsmittelanteil  
15 von 100 Gewichtsanteile 0,8-2,0 Gewichtsanteile Palladiumdiacetat, 5-15 Gewichtsanteile Melaminharz und 0,2-0,5 Gewichtsanteile Maleinsäureanhydrid enthält.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE2004/001171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 H05K3/18 C23C18/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 H05K C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00/35259 A (WISSBROCK HORST; NAUNDORF GERHARD (DE)) 15 June 2000 (2000-06-15) the whole document	1-15
Y	EP 0 340 513 A (BAYER AG; MOBAY CORP (US)) 8 November 1989 (1989-11-08) page 2, line 27 – page 4, line 18	1-10, 12-15
Y	US 6 210 537 B1 (HITCHENS G DUNCAN ET AL) 3 April 2001 (2001-04-03) claim 50; example 8	11
A	EP 0 710 062 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 1 May 1996 (1996-05-01) page 14, line 1 – page 20, line 53	1-15

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

• Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 October 2004

Date of mailing of the International search report

11/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL – 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoyer, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/001171

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0035259	A	15-06-2000	CN WO EP JP	1294639 T 0035259 A2 1062850 A2 2002532620 T	09-05-2001 15-06-2000 27-12-2000 02-10-2002
EP 0340513	A	08-11-1989	DE CA DE EP JP US	3814506 A1 1337035 C 58901967 D1 0340513 A1 1312080 A 5200272 A	09-11-1989 19-09-1995 10-09-1992 08-11-1989 15-12-1989 06-04-1993
US 6210537	B1	03-04-2001	US US US US US	5855755 A 5919402 A 5871672 A 5859085 A 5948232 A	05-01-1999 06-07-1999 16-02-1999 12-01-1999 07-09-1999
EP 0710062	A	01-05-1996	JP JP JP JP EP WO KR US JP	3390791 B2 8116172 A 3265366 B2 8186375 A 0710062 A1 9531886 A1 272739 B1 6378199 B1 8307054 A	31-03-2003 07-05-1996 11-03-2002 16-07-1996 01-05-1996 23-11-1995 15-11-2000 30-04-2002 22-11-1996

# INTERNATIONAHLER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE2004/001171

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 H05K/18 C23C18/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 H05K C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 00/35259 A (WISSBROCK HORST; NAUNDORF GERHARD (DE)) 15. Juni 2000 (2000-06-15) das ganze Dokument	1-15
Y	EP 0 340 513 A (BAYER AG; MOBAY CORP (US)) 8. November 1989 (1989-11-08) Seite 2, Zeile 27 - Seite 4, Zeile 18	1-10, 12-15
Y	US 6 210 537 B1 (HITCHENS G DUNCAN ET AL) 3. April 2001 (2001-04-03) Anspruch 50; Beispiel 8	11
A	EP 0 710 062 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 1. Mai 1996 (1996-05-01) Seite 14, Zeile 1 - Seite 20, Zeile 53	1-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

1. Oktober 2004

11/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoyer, W

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/001171

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0035259	A	15-06-2000	CN WO EP JP	1294639 T 0035259 A2 1062850 A2 2002532620 T		09-05-2001 15-06-2000 27-12-2000 02-10-2002
EP 0340513	A	08-11-1989	DE CA DE EP JP US	3814506 A1 1337035 C 58901967 D1 0340513 A1 1312080 A 5200272 A		09-11-1989 19-09-1995 10-09-1992 08-11-1989 15-12-1989 06-04-1993
US 6210537	B1	03-04-2001	US US US US US	5855755 A 5919402 A 5871672 A 5859085 A 5948232 A		05-01-1999 06-07-1999 16-02-1999 12-01-1999 07-09-1999
EP 0710062	A	01-05-1996	JP JP JP JP EP WO KR US JP	3390791 B2 8116172 A 3265366 B2 8186375 A 0710062 A1 9531886 A1 272739 B1 6378199 B1 8307054 A		31-03-2003 07-05-1996 11-03-2002 16-07-1996 01-05-1996 23-11-1995 15-11-2000 30-04-2002 22-11-1996